# ANTIMICROBIAL GLASS AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP10158037

Publication date: 1998-06-16

KONDO HIROMI; MANABE TSUNEO; MATSUMOTO

**HIDETOSHI** 

Applicant: ASAHI GLASS CO LTD

Classification:

Inventor:

- international: A01N59/16; C03C21/00; A01N59/16; C03C21/00;

(IPC1-7): C03C21/00; A01N59/16

- european: C03C21/00B4

Application number: JP19960316320 19961127 Priority number(s): JP19960316320 19961127

Report a data error here

#### Abstract of **JP10158037**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an inexpensive antimicrobial glass by exchanging alkali ions in a glass with silver ion in a fused salt to form a region containing silver ion in the surface layer of the glass. SOLUTION: A glass having 0.1 to 50mol% alkali content such as soda lime glass, soda borosilicate glass and lead glass is dipped in a fused salt selected from among mono salts such as silver nitrate, silver nitrite, silver chloride, silver bromide and a mixture salt of these silver salts and alkali salts, and heated at temp. higher than the melting point of the silver salt or mixture salt and lower than the glass transition temp. of the glass to exchange alkali ions in the glass with silver ion in the fused salt. Thus, a region containing silver ion with 0.01 to 50mol% silver ion density and 0.1 to 500&mu m thickness from the glass surface is formed on the glass surface. Thereby, silver ion can uniformly be introduced into the glass surface layer and an inexpensive antimicrobial glass can be obtd.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

# (19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報(A) (11)特許出願公開番号

# 特開平10-158037

(43)公開日 平成10年(1998) 6月16日

(51) Int.Cl.6

CO3C 21/00

A01N 59/16

識別記号

FΙ

C 0 3 C 21/00

Z

A01N 59/16

審査請求 未請求 請求項の数3 〇L (全 3 頁)

(21)出願番号

(22)出願日

特願平8-316320

平成8年(1996)11月27日

(71)出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 近藤 裕己

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 真鍋 恒夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 松本 英俊

東京都千代田区丸の内二丁目1番2号 旭

硝子株式会社内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

# (54) 【発明の名称】 抗菌性ガラス及びその製造方法

#### (57)【要約】

【課題】ガラスの表層に均一に銀イオンを導入して、安 価な抗菌性ガラスを得る。

【解決手段】ガラス中のアルカリイオンと溶融塩(銀塩 及びアルカリ塩の混合塩又は銀の単独塩)中の銀イオン をイオン交換することにより、ガラスの表層に銀イオン を含む領域を形成することを特徴とする。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】ガラス表面における銀イオン濃度がモル表示で、0.01~50%であり、ガラス表面からの銀イオンを含む領域が0.1~500μmまでの範囲であることを特徴とする抗菌性ガラス。

【請求項2】ガラス中のアルカリイオンと溶融塩中の銀イオンをイオン交換することにより、ガラスの表層に銀イオンを含む領域を形成することを特徴とする請求項1 記載の抗菌性ガラスの製造方法。

【請求項3】イオン交換に用いる溶融塩が、銀塩及びアルカリ塩の混合塩又は銀の単独塩であることを特徴とする請求項2記載の抗菌性ガラスの製造方法。

# 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、抗菌性ガラス及び その製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】銀イオンが抗菌性を有することは従来より知られており、例えば、硝酸銀水溶液などは消毒剤や殺菌剤として使用されている。ガラス中に銀イオンを導入することにより抗菌性を発現させることも従来より知られており、例えば、特開平7-48142号や特開平7-300339号に記載のものがある。これらでは、バルクガラス全体にわたって銀イオンを含むことにより抗菌性を持たせている。

# [0003]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような技術によってガラスを作製する場合、ガラス調合バッチ中に銀イオンを入れて溶融するために、ガラス溶融中に銀イオンが金属に変化することにより抗菌効果が失われたり、るつぼ材料として白金などを使用した場合、溶融中に白金と金属銀とが反応して合金を作り、るつぼを傷めてしまうという問題があった。さらに、ガラス中に導入できる銀イオンの濃度は、マトリクスガラス組成に依存するため、含有濃度範囲が制限されてしまったり、マトリクスガラスの組成を自由に変えられないという問題があった。また、ガラス全体に銀が存在するため、銀の使用量が多く、製品のコストアップにつながっていた。

【0004】最近、ガラス粉末をイオン交換水溶液溶媒 (例えば、硝酸銀水溶液)中に浸漬した後、乾燥させガラス転移点近くまで加熱することにより、粉末ガラス中に銀イオンを導入し抗菌性を持たせるという技術 (特開平4-338138号)も提案されている。しかし、この方法では、粉末状の抗菌性ガラスを作製することはできるが、板状のガラスを作製する場合には、イオン交換溶媒の乾燥過程において、液の表面張力により、ガラス表面上に銀濃度のむらが生じ均一なガラスを作製できないという問題があった。

【0005】本発明は、従来の材料が抱えていた前述の

欠点を解消しようとするものであり、また、従来知られていなかった、イオン交換によってガラス基板表面上に 銀を含む領域を形成した抗菌性ガラスを新規に提供する ことを目的とする。

## [0006]

【課題を解決するための手段】本発明は、前述の問題を解決すべくなされたものであり、ガラス表面における銀イオン濃度がモル表示で、0.01~50%であり、ガラス表面からの銀イオンを含む領域が0.1~500μmまでの範囲であることを特徴とする抗菌性ガラス、及び、ガラス中に含まれるアルカリイオンを、溶融塩中の銀イオンとイオン交換することにより、ガラス表層に銀イオンを含む領域を形成することを特徴とする抗菌性ガラスの製造方法を提供するものである。

#### [0007]

【発明の実施の形態】本発明において、ガラス表面における銀イオン濃度は表示で、0.01~50%とされる。0.01%を下回ると抗菌効果が失われるため好ましくない。また、50%を超えると、ガラスの耐久性が悪くなるのに加え、抗菌効果は50%以下の場合と同等であり、貴金属である銀を大量に使用することはコストアップにつながるので好ましくない。

【0008】またガラス表面からの銀イオンを含む領域は、 $0.1\sim500\mu$ mまでの範囲である。 $0.1\mu$ m未満の場合は、充分な抗菌効果を得ることができず好ましくない。また、 $500\mu$ mを超えるとイオン交換を行う時間がかる上に抗菌効果は $500\mu$ m以下の場合と同等であり、貴金属である銀を大量に使用することはコストアップにつながるので好ましくない。

【0009】イオン交換を行うために用いるガラス基板 の種類としては、アルカリを含有するガラスであればよ く、例えば、一般の窓ガラスとして用いられているソー ダライムガラス(Na2O-CaO-SiO2)、耐熱 性に優れたソーダホウケイ酸ガラス(Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O 3 - SiO₂)、透明性の高い鉛ガラス (PbO-Na  $_{2}$  O-B<sub>2</sub> O<sub>3</sub> -SiO<sub>2</sub> ) などがある。その他に、ア ルカリとしてNaの他にLiやK、Cs、Rbなどを使 用したガラスがある。ガラス基板中に含まれるアルカリ の種類としては、1種類だけであってもよいし、数種類 含まれていてもよい。ガラス基板中のアルカリの含有量 としては、モル表示として、0.1~50%が好まし い。アルカリの含有量が50モル%を超えると、ガラス の耐久性が悪くなってしまうため好ましくない。また、 0.1モル%未満であると、イオン交換によってガラス 中に導入できる銀の量がわずかになり、抗菌性を発現し ないため好ましくない。

【0010】ガラス基板中のアルカリイオンとイオン交換するために用いる、銀を含む塩としては、硝酸銀、亜硝酸銀、塩化銀、臭化銀などの単独塩、これら銀塩とアルカリ塩との混合塩(例えば、硝酸銀と硝酸ナトリウム

など)などが例示できる。混合塩を利用するメリットとしては、混合塩にすることにより単独塩より融点を下げられる点、溶融塩中にアルカリイオンが存在することにより銀イオンの拡散係数を単独塩中の拡散係数から変化させ、イオン交換速度を調整できる点などが挙げられる。

【0011】イオン交換を行うための温度条件としては、前述の銀塩又は混合塩の溶融温度以上、ガラスのガラス転移点以下の温度で行う。銀塩又は混合塩の溶融温度以下の場合、イオン交換を充分に行うことができず、また、ガラスのガラス転移点以上の場合、ガラス形状に変形をきたすため好ましくない。

【0012】ガラスは、バルク状で有れば、使用でき、 板状、管状、ファイバー状などの形状が例示できる。 【0013】

### 【実施例】

[例1~3] ガラス中に銀イオンを導入するためのイオン交換に用いたガラス基板の組成は、モル表示で10Na<sub>2</sub> O·10B<sub>2</sub> O<sub>3</sub> ·30PbO·50SiO<sub>2</sub> である。ガラス中のNaイオンと溶融塩中の銀イオンのイオン交換は表1に示す方法により行った。溶融塩として硝酸銀を用い、白金るつぼ中300℃で30分から2時間保持した。ガラス中のNaイオンと溶融塩中の銀イオンがイオン交換しガラス中に銀イオンが導入された。ガラス表面の銀イオン濃度及び銀イオンの浸入深さを測定した結果、銀イオンの濃度はモル%で3~10%であり、その深さは保持時間に依存し、30~60μmであった。

【0014】 [0014]

【0015】 [例7~9] ガラス中に銀イオンを導入するためのイオン交換に用いたガラス基板の組成は、モル表示で5 N  $a_2$  O  $\cdot$  5 K  $_2$  O  $\cdot$  3 O B  $_2$  O  $_3$   $\cdot$  5 A I  $_2$  O  $_3$   $\cdot$  5 5 S i O  $_2$  である。ガラス中のNaイオンと溶融塩中の銀イオンのイオン交換は表1に示す方法により行った。溶融塩として硝酸銀と硝酸ナトリウムの混合塩を用い、白金るつぼ中240℃で3分から1時間保持した。ガラス中のNaイオン及びKイオンと溶融塩中の銀イオンがイオン交換しガラス中に銀イオンが導入された。ガラス表面の銀イオン濃度及び銀イオンの浸入深さを測定した結果、銀イオンの濃度はモル%で0.01~3%であり、その深さは保持時間に依存し、0.1~25 $\mu$ mであった。

【0016】 【表1】

	実施例1	実施例 2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例 9
溶融塩	荷酸銀 (AgNOa)			塩化銀 (AgC1)			硝酸銀 (AgNO <sub>a</sub> ) +硝酸ナトリウム (NaNO <sub>a</sub> )		
イオン交換温度	300℃			480℃			240℃		
イオン交換時間	30分	1 時間	2時間	10 時間	20 時間	40 時間	3 <i>分</i>	30 <del>分</del>	1時間
表面Ag濃度	3モル%	5モル%	8モル%	20モル%	25モル%	30モル%	0.01モル%	1 モル%	<b>3モル%</b>
Ag浸入深さ	50 μm	40 μm	60 μm	200 μm	320 μm	500 μm	0.1 µ m	10 µ m	25 μm

# [0017]

【発明の効果】本発明のよれば、ガラスの表層に均一に

銀イオンを導入することができ、安価な抗菌性ガラスが 得られる。